

ПРОЦЕССЫ В КЛАСТЕРНОЙ ПЛАЗМЕ И КЛАСТЕРНЫХ ПУЧКАХ

Б.М.Смирнов

Институт высоких температур РАН

127412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 октября 1998 г.

Проанализирован метод генерации кластерного пучка жаропрочного металла, когда кластеры образуются в плазме дугового разряда высокого давления, в котором жаропрочный металл является добавкой к буферному газу. Найдены условия образования кластеров в промежуточной области разряда, рассмотрена кластерная неустойчивость, в результате которой весь жаропрочный металл собирается в этой зоне разряда в виде кластеров. Рассмотренные процессы лежат в основе метода генерации интенсивных кластерных пучков.

PACS: 36.40.Wa; 52.80.Mg; 61.46.+w

Кластерная плазма является своеобразным физическим объектом, состоящим из плотной плазмы буферного газа и малой примеси жаропрочного металла, атомы которого образуют кластеры. В качестве плазменной среды удобно использовать положительный столб дугового разряда высокого давления [1]. Металл может быть введен в такую плазму в виде химического соединения, причем в силу высоких градиентов температуры соединения металла и его пар разделяются по сечению разряда, а благодаря высокой плотности буферного газа процессы переноса оказываются слабыми, что предотвращает перемешивание разных компонент металла. Однако, несмотря на медленность процессов переноса, атомы металла могут уходить на стенки разрядной трубки. Чтобы избежать прилипания атомов и кластеров к стенкам, используется процесс химической регенерации [2-5] жаропрочного металла. Тогда наряду с металлом присадкой к буферному газу является галоген, так что вблизи стенок образуется газовая компонента MX_k (M, X – атомы металла и галогена), тогда как в горячей области разряда металл существует в виде кластеров или атомного пара [6]. Далее мы рассмотрим процессы, протекающие в такой газоразрядной плазме.

При рассматриваемых условиях обмен между кластерами и газовой компонентой металла происходит в результате диффузии компонент через переходную зону, которая разделяет области нахождения кластеров и газовой компоненты. Наряду с этим процессы роста и испарения кластеров эффективно происходят в области, где кластеры образуются. Характерный размер кластеров может определяться конкуренцией этих процессов. Однако рост кластеров ускоряется с увеличением их размера, тогда как диффузионный процесс перемещения кластеров при этом замедляется. Это приводит к неустойчивости, в результате которой кластеры застревают в области их роста, а характерный размер кластеров растет со временем. В результате жаропрочный металл собирается в кластерной области дугового разряда в форме растущих кластеров.

Рассматриваемая кластерная плазма может быть использована для генерации интенсивного кластерного пучка. Обычно кластерные пучки получаются путем расширения атомного пара, проходящего через сопло [7,8]. Тогда кластеры растут в

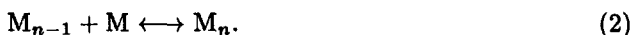
пучке в результате прилипания к ним атомов, а пучок охлаждается из-за расширения. Буферный газ в расширяющемся пучке используется для полного превращения атомного пара в кластеры, а дополнительная зарядка кластеров позволяет управлять пучком. В кластерной плазме процесс образования заряженных кластеров происходит автоматически, так что заряженные кластеры могут быть извлечены из плазмы в форме пучка. Будем считать, что поток плазмы выпускается из кластерной зоны разряда через отверстие и далее заряженные кластеры под действием электрического поля отделяются от плазмы в форме самостоятельного пучка. Тем самым кластерный пучок может быть образован в результате совокупности процессов, протекающих в кластерной плазме и плазменном потоке. В силу неравновесности этих процессов возможность образования кластерного пучка в рамках рассматриваемой схемы зависит от различных параметров системы. Данная работа посвящена анализу этих процессов и выяснению условий, при которых реализуется представленная схема генерации кластерного пучка.

Кластеры металла в дуговой плазме. Рассмотрим плазму положительного столба дугового разряда высокого давления с малой добавкой жаропрочного металла. Этот металл вводится в плазму в виде соединения MX_k , где M – атом металла, X – атом галогена, k – число атомов галогена в молекуле. В форме этих молекул жаропрочный металл существует в холодной области разряда вблизи стенок, а в промежуточной области разряда образуются кластеры. В центральной горячей области разряда кластеры распадаются, и жаропрочный металл находится там в форме атомного пара.

Равновесие между металлическими атомами и их газовой компонентой определяется процессами



Эти процессы конкурируют с процессами равновесия с участием кластеров:



Пусть $k\epsilon_X$ – полная энергия связи атомов в молекуле MX_k , так что ϵ_X – средняя энергия связи в молекуле на один атом галогена, и ϵ_M – энергия связи, приходящаяся на один атом макроскопического металла. Имеем следующий критерий существования молекул MX_k при низких температурах:

$$\epsilon_M < k\epsilon_X \quad (3)$$

Далее, на основании равновесия (1) имеем следующее соотношение между плотностями атомов и молекул в зависимости от температуры T :

$$\frac{[\text{M}][\text{X}]^k}{[\text{MX}_k]} \sim N_0^k \exp\left(-\frac{k\epsilon_X}{T}\right), \quad (4)$$

где $[A]$ означает плотность атомных частиц A и плотность N_0 порядка атомной величины. Подобным образом из равновесия кластеров и атомного пара следует

$$\frac{[\text{M}][\text{M}_{n-1}]}{[\text{M}_n]} \sim N_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_M}{T}\right). \quad (5)$$

Другая версия этого равновесия ведет к соотношению

$$\frac{[\text{M}][\text{M}_{n-1}]}{[\text{M}_n]} \sim N_{\text{sat}}(T), \quad (6)$$

где $N_{at}(T) \sim N_o \exp(-\epsilon_M/T)$ – плотность атомов в насыщенном металлическом паре при данной температуре.

Из химического равновесия молекул MX_k можно оценить характерную температуру T_1 , при которой эти молекулы распадаются на атомы ($[M] \sim [MX_k]$), а из химического равновесия кластеров можно найти характерную температуру T_2 , при которой кластеры превращаются в атомы. Эти оценки имеют вид

$$T_1 = \frac{\epsilon_X}{\ln(N_o/[X])}, \quad T_2 = \frac{\epsilon_M}{\ln(N_o/[M])}. \quad (7)$$

Здесь $[X]$ означает полную плотность свободных и связанных атомов галогена, а $[M]$ соответствует полной плотности атомов металла. Очевидно, кластеры существуют в области температур

$$T_1 < T < T_2. \quad (8)$$

Отсюда находим, что при избытке атомов галогена $[X] \gg [M]$ кластеры могут существовать в данной системе при условии

$$\epsilon_X < \epsilon_M. \quad (9)$$

Объединяя критерии (3) и (9), получим условие, при выполнении которого кластеры могут существовать в промежуточной области разряда, а в его холодной области жаропрочный металл входит в состав молекул MX_k :

$$\epsilon_X < \epsilon_M < k\epsilon_X \quad (10)$$

Очевидно, что в силу стабильности молекул MX_k они имеют замкнутую структуру. Поэтому реально это могут быть молекулы типа MX_4 или MX_6 . Таблица содержит данные рассматриваемого равновесия для некоторых молекул этого типа. Значения параметров ϵ_X и ϵ_M таблицы взяты из справочников [9-11], данные таблицы относятся к полной плотности свободных и связанных металлических атомов $[M] = 10^{15} \text{см}^{-3}$ и полной плотности атомов галогена $[X] = 10^{16} \text{см}^{-3}$. При этом параметры ϵ_M , ϵ_X определялись на основе термодинамических потенциалов Гибса для паров и соединений.

Параметры соединений жаропрочных металлов

Соединение	ϵ_X , эВ	ϵ_M , эВ	T_1 , $10^3 K$	T_2 , $10^3 K$	T_3 , $10^3 K$	$k_o, 10^{-11} \text{см}^3/\text{с}$	n_*
TiF_4	6,1	4,9	3,5	2,5	2,3	-	-
$TiCl_4$	4,7	4,9	2,7	2,5	2,3	-	-
$TiBr_4$	3,8	4,9	2,2	2,5	2,3	7,8	$1.8 \cdot 10^4$
ZrF_4	6,7	6,1	3,8	3,1	3,1	-	-
$ZrCl_4$	5,1	6,1	2,9	3,1	3,1	2,6	650
$ZrBr_4$	4,4	6,1	2,5	3,1	3,1	2,5	580
MoF_6	4,4	6,4	2,5	3,2	3,2	2,5	580
WF_6	5,4	8,5	3,0	4,3	4,0	2,0	300
WCl_6	3,4	8,5	1,9	4,3	4,0	1,8	220
WBr_6	3,0	8,5	1,7	4,3	4,0	1,8	220
IrF_6	1,9	6,5	1,1	3,2	3,1	1,5	120
UF_6	5,2	4,9	2,9	2,5	2,8	-	-

Для нахождения температур T_1 , T_2 использовались формулы (7), а значение температуры T_3 следует из соотношения (6) $[M] = N_{sat}(T_3)$. Очевидно, величины T_2 и T_3 должны быть одинаковы, так что степень их совпадения свидетельствует о точности данных. Отметим также, что энергия связи атомов в кластере несколько ниже, чем в макроскопической системе; например, в случае кластеров вольфрама, содержащем $n = 1000$ атомов, разность энергий связи атома для макроскопической системы и кластера составляет 0,3эВ, что ведет к уменьшению температуры T_2 на величину примерно 100 К по сравнению с данными таблицы. Из данных таблицы и полученных критериев следует, что кластеры не образуются при введении в дуговой разряд молекул TiF_4, ZrF_4, Cl_4, UF_6 , а для других примеров таблицы кластеры существуют в указанной области температур разряда.

Процессы роста кластеров и их переноса в дуговой плазме. Рассмотрим кинетику роста кластеров в дуговой плазме. Она определяется процессами (2) прилипания атомов к кластеру и испарения кластеров, а также процесса диффузионного переноса кластеров. Для больших кластеров, находящихся в зоне роста кластеров, испарение несущественно и уравнение баланса имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = Nk_n, \quad (11)$$

где n – число атомов кластера, N – полная плотность свободных и связанных атомов металла, k_n – константа скорости прилипания атомов к кластеру, которая для большого кластера в предположении, что его поверхность подобна поверхности макроскопической капли, равна

$$k_n = k_o(T)\xi n^{2/3}. \quad (12)$$

Здесь ξ – вероятность прилипания атома к поверхности кластера в результате их контакта, и далее мы примем $\xi = 1$, как это имеет место для поверхности вольфрама; константа скорости $k_o = \sqrt{8T/\pi m} \pi r_w^2$, где m – масса атома металла, r_w – радиус Вигнера-Зейтса. Таблица содержит значения k_o для средней температуры кластерной зоны. Уравнение (11) позволяет оценить характерный размер кластера в кластерной области. Будем считать, что перемещения кластеров определяются их диффузией в буферном газе, так что связь между расстоянием x , на которое смещается кластер за время t , дается соотношением $x^2 = 2D_n t$, где D_n – коэффициент диффузии кластеров в буферном газе. Поскольку сечение кластера изменяется с его размером как $\sim n^{2/3}$, то в рамках модели жидкой капли для кластера имеем $D_n = D_o n^{-2/3}$, где параметр D_o не зависит от размера кластера. С учетом этого уравнение (11) принимает вид

$$\frac{dn}{dx^2} = \frac{Nk_o}{D_o} n^{4/3}. \quad (13)$$

Решение этого уравнения для перемещения кластера, когда его размер в процессе роста изменяется от начального значения n_o до текущего n , имеет вид

$$x^2 = \frac{3D_o}{Nk_o} \left(n_o^{-1/3} - n^{-1/3} \right). \quad (14)$$

Отсюда следует, что если начальное расстояние кластера x_o от границы кластерной области, где образование кластеров термодинамически выгодно, удовлетворяет

соотношению

$$x_0 > \sqrt{\frac{3D_0}{Nk_0n_0^{1/3}}}, \quad (15)$$

то растущий кластер не может покинуть кластерную область, поскольку по мере его роста скорость перемещений резко падает.

Таким образом, рассматриваемые процессы приводят к кластерной неустойчивости, в результате которой металл собирается в растущих кластерах, находящихся в промежуточной области дугового разряда, а плотность металлического пара и содержащих его молекул падает со временем. Поскольку концентрация металла в буферном газе весьма мала, процессы с участием атомов и кластеров металла не влияют на свойства разряда. Поэтому характерный размер кластеров определяется только временем жизни плазмы или временем нахождения в ней металла. Если рассматриваемая система используется для генерации кластерного пучка, удобно отбирать плазму из области разряда, где скапливаются кластеры. Простейший способ связан с вытеканием плазмы наружу из этой области разряда через отверстие. Поскольку кластеры заряжены, пучок кластеров легко отделяется от плазмы электрическим полем. Далее этот пучок может управляться внешними полями и быть использован для напыления на подложку стандартным способом [7,8].

Характерный размер кластеров в получаемом таким способом пучке зависит от времени роста кластеров в газоразрядной плазме. В частности, таблица содержит для рассмотренных примеров характерное число атомов в кластере n_* для случая, если плотность свободных атомов металла в плазме равна 10^{15} см^{-3} и время нахождения кластеров в плазме составляет 10^{-3} с . Следует отметить резкую зависимость характерного размера кластера от этих параметров, что означает высокую чувствительность параметров кластерного пучка к параметрам кластерной плазмы. К тому же отметим, что заряд кластеров падает по мере охлаждения плазмы и при низких температурах кластеры становятся заряженными отрицательно. Этот переход от положительного к отрицательному заряду кластеров зависит от плотности электронов. В частности, для кластеров вольфрама, содержащих $n = 1000$ атомов, переход происходит при температуре $T = 2600 \text{ К}$, если плотность электронов равна 10^{12} см^{-3} , при температуре $T = 2900 \text{ К}$ в случае плотности электронов 10^{13} см^{-3} , и температуре $T = 3290 \text{ К}$ для плотности электронов 10^{14} см^{-3} . Заряд кластера влияет на характер управления кластерным пучком.

Таким образом, в результате неустойчивости в кластерной области дугового разряда высокого давления состояние системы становится нестабильным и кластеры растут со временем, забирая на себя основную часть массы жаропрочного металла. Это может быть основой для генерации интенсивных кластерных пучков. Согласно проведенному анализу характерный размер кластеров чувствителен к плотности свободных и связанных атомов металла, а также времени их нахождения в плазме и параметрам потока плазмы.

1. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. УФН **166**, 1197 (1996).
2. B.Weber and R.Scholl, J.Illum.Eng.Soc. Summer, 1992, p.93.
3. R.Scholl and B.Weber, in: *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals*, vol.II, Eds. P.Jena, S.N.Khana and B.K.Rao, Kluwer Academic Press, Dodrecht, 1992.
4. B.Weber and R.Scholl, J.Appl.Phys. **74**, 607 (1993).

5. R.Scholl and G.Natour, in: *Phenomena in Ionized Gases*, Eds. K.H.Becker, W.E.Carr, and E.E.Kunhardt, AIP Press, Woodbury, 1996.
6. Б.М.Смирнов. УФН **167**, 1117 (1997).
7. O.F.Hagena. *Zs.Phys.* **D17**, 157 (1990); **D20**, 425 (1991).
8. T.Takagi, *Cluster Beam Deposition and Epitaxy*, Parker Ridge, noyes Publications, New York,1988.
9. *JANAF Thermochemical Tables*, PB-168370, Clearinghouse, US Department of Commerce, Nat. Bur. Stand., Aug.1965.
10. М.Х.Карапетьянц и М.Л.Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., Химия, 1968.
11. *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. D.R.Lide, London, CRC press, 1998-1999.